

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 15 日 (15.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/085343 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 9/00, B60C 1/00, (74) 代理人: 白井重隆 (SHIRAI, Shigetaka); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 8 番 5 号 平吉ビル 3 階 Tokyo (JP).
C08K 3/04, 3/36 // (C08L 9/00, 15:00)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003452
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 2 日 (02.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-058614 2004 年 3 月 3 日 (03.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小林直一 (KOBAYASHI, Naokazu) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 谷口孝太 (TANIGUCHI, Kouta) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 但木稔弘 (TADAKI, Toshihiro) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RUBBER COMPOSITION

(54) 発明の名称: ゴム組成物

(57) Abstract: Disclosed is a rubber composition which is excellent in processability of the unvulcanized compounded rubber as well as wear resistance and wet skid resistance of the vulcanized rubber, while having low rolling resistance. The rubber composition is useful for tire applications, in particular it is useful for tire treads giving weight to low fuel consumption and safety. The rubber composition mainly contains (I) 0.5-35 weight% of a conjugated diene (co)polymer rubber having an amino group and an alkoxysilyl group in the polymer chain with a weight average molecular weight of 1,000-90,000, and (II) 99.5-65 weight% of a conjugated diene (co)polymer rubber other than the component (I) having a weight average molecular weight of 100,000-2,000,000 (while satisfying (I) + (II) = 100 weight%).

(57) 要約: 未加硫配合ゴムの加工性に優れ、加硫ゴムの耐摩耗性、耐ウェットスキッド性に優れ、転がり抵抗が小であり、タイヤ用途、特に低燃費性かつ安全性重視のタイヤトレッド用として有用なゴム組成物を得る。(I) 重合体鎖に、アミノ基とアルコキシシリル基を有し、重量平均分子量が 1,000~90,000 である共役ジエン系(共)重合ゴム 0.5~35 重量%、および (II) 上記 (I) 成分以外で、重量平均分子量が 100,000~2,000,000 である共役ジエン系(共)重合ゴム 99.5~65 重量%[ただし、(I) + (II) = 100 重量%]とを主成分とするゴム組成物。

WO 2005/085343 A1

明 細 書

ゴム組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、補強材としてシリカなどの無機充填材を配合した場合に、転がり抵抗が小さく、ウェットスキッド性に優れ、十分な耐摩耗性および引張強度などを有する加硫ゴムとすることができる共役ジエン系(共)重合ゴムを主成分とするゴム、このゴムと伸展油とを含む油展ゴムに関する。また、本発明は、これら共役ジエン系ゴムまたは油展ゴムと無機充填材とを含有し、優れた加工性を有するゴム組成物に関する。このゴム組成物からなる加硫ゴムは、特にタイヤトレッドとして有用である。

背景技術

- [0002] このところの自動車に対する低燃費化の要求にともない、転がり抵抗が小さく、耐摩耗性および破壊特性に優れ、さらに、操縦安定性の代表的な指標であるウェットスキッド抵抗が大きいタイヤ用ゴム組成物を調製することができる共役ジエン系(共)重合ゴムなどの原料ゴムが必要とされている。
- [0003] タイヤの転がり抵抗を低減するためには、加硫ゴムのヒステリシスロス小さくすればよい。このヒステリシスロスは各種の物性を指標として評価することができる。例えば、50〜80℃における反発弾性が大きい、50〜80℃における $\tan \delta$ が小さい、あるいはグッドリッチ発熱が小さい原料ゴムが好ましい。ヒステリシスロスの小さい原料ゴムとしては、天然ゴム、イソプレンゴムおよびブタジエンゴムなどが挙げられるが、これらはウェットスキッド抵抗が小さいという問題を有する。
- [0004] 一方、近年、タイヤ用ゴム組成物において、補強剤としてシリカなどの無機充填材を使用する、あるいは無機充填材とカーボンブラックとを併用する方法が提案されている。無機充填材を使用し、あるいは無機充填材とカーボンブラックとを併用したタイヤトレッドでは、転がり抵抗が小さく、ウェットスキッド抵抗に代表される操縦安定性に優れる。しかし、加硫ゴムの耐摩耗性および引張強度などに劣るという問題がある。そして、その一因が、共役ジエン系(共)重合ゴムに対する無機充填材の親和性がカーボンブラックよりも小さく、十分な補強効果が得られない点にあると考えられている。

[0005] 本発明者らは、上記の課題に鑑みて、(I) 重合体鎖に結合した第1級アミノ基とアルコキシシリル基とを有する共役ジオレフィン(共)重合ゴム、および(II)無機化合物を含有するゴム・無機化合物複合体を提案した(特開2004-067982号公報)。そして、ここで使用される(I)共役ジオレフィン(共)重合ゴムは、重合体鎖に第1級アミノ基とアルコキシシリル基を有し、かつ当該ゴムの重量平均分子量は、通常、10万〜200万である。このため、上記(I)共役ジオレフィン(共)重合ゴムの、アルコキシシリル基は充填材となるシリカと、またアミノ基は充填材となるカーボンプラックと反応して、これら充填材と親和性を有するゴム・無機化合物複合体が形成され、この複合体を用いたゴム組成物は、タイヤや防振材として有用である。しかしながら、特開2004-067982号公報の(I)共役ジオレフィン(共)重合ゴムは、重量平均分子量が10万〜200万と、通常のゴム同様に分子量が高いため、これらの充填材を配合すると、分子鎖中に存在するアルコキシシリル基やアミノ基がシリカやカーボンプラックと反応し、混練り中の溶融粘度が上昇し、ゴム加工性に劣り、その結果、製品不良率の上昇や製造コストの上昇が問題となりやすい。

特許文献1:特開2004-067982号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、未加硫配合ゴムの加工性に優れ、加硫ゴムの耐摩耗性、耐ウェットスキッド性に優れ、転がり抵抗が小であり、タイヤ用途、特に低燃費性かつ安全性重視のタイヤトレッド用として好適な共役ジエン系(共)重合ゴム組成物を提供することを目的とする。

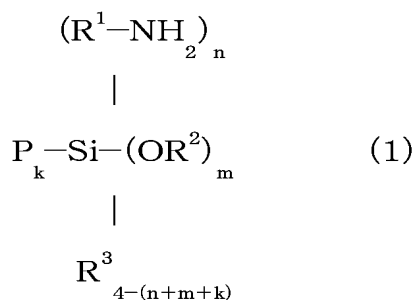
課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、(I)重合体鎖に、アミノ基とアルコキシシリル基を有し、重量平均分子量が1,000〜90,000である共役ジエン系(共)重合ゴム(以下「(I)(共)重合ゴム」ともいう)0.5〜35重量%、および

(II)重量平均分子量が100,000〜2,000,000である共役ジエン系(共)重合ゴム(以下「(II)(共)重合ゴム」ともいう)99.5〜65重量%[ただし、(I)+(II)=100重量%]

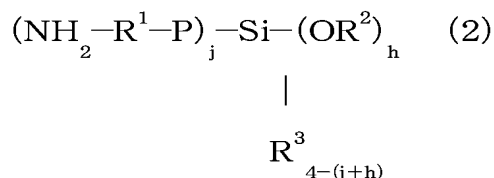
とを主成分とするゴム組成物に関する。

ここで、(I)成分としては、下記式(1)



(ここで、Pは共役ジエン単独もしくは共役ジエンと芳香族ビニル化合物とからなる(共)重合体鎖であり、 R^1 は炭素数1～12のアルキレン基であり、 R^2 および R^3 は各々独立に炭素数1～20のアルキル基またはアリール基であり、nは1～2の整数であり、mは1～2の整数でありそしてkは1～2の整数である、ただし $n+m+k$ は3～4の整数である)、

または下記式(2)



(ここで、P、 R^1 、 R^2 および R^3 の定義は上記式(1)に同じであり、jは1～3の整数であり、そしてhは1～3の整数である、ただし $j+h$ は2～4の整数である)、
で表されるものが好ましい。

また、(II)成分としては、重合体鎖に、アミノ基、アルコキシシリル基、エポキシ基、水酸基、スズ原子およびケイ素原子の群から選ばれた少なくとも1種を有するものが好ましい。

さらに、本発明のゴム組成物は、上記(I)～(II)成分を含む、ゴム成分の合計量100重量部に対し、さらに伸展油を10～50重量部配合してもよい。

さらに、本発明のゴム組成物は、さらにシリカおよび／またはカーボンブラックを含んでもよく、その含有量は、上記(I)～(II)成分の合計量100重量部に対し1～150重量部である。

発明の効果

[0008] 本発明のゴム組成物は、未加硫配合ゴムの加工性に優れ、加硫ゴムの耐摩耗性、耐ウェットスキッド性に優れ、転がり抵抗が小であり、タイヤ用途、特に低燃費性かつ安全性重視のタイヤトレッド用として好適である。

発明を実施するための最良の形態

[0009] (I) 共役ジエン系(共)重合ゴム:

本発明のゴム・無機化合物複合体に用いられる共役ジエン系(共)重合ゴムは、共役ジエン単独、あるいはこれと芳香族ビニル化合物とを(共)重合して得られた(共)重合ゴムであって、第1級アミノ基とアルコキシシリル基を有することを特徴としている。

(I) 成分は、第1級アミノ基とアルコキシシリル基とを併せ持つことにより、シリカ、カーボンブラックなどの充填材に対し、親和性を有し、この充填材を大量かつ均一にブレンドすることができる。

(I) (共)重合ゴムに結合する第1級アミノ基の含有量は、好ましくは1〜600mmol/kg・(共)重合ゴムポリマーである。同含有量は、さらに好ましくは5〜500mmol/kg・(共)重合ゴムポリマーであり、特に好ましくは10〜500mmol/kg・(共)重合ゴムポリマーである。ここで、(共)重合ゴムポリマーとは、製造時または製造後、添加される老化防止剤などの添加剤を含まないポリマーのみの重量を意味する。

[0010] 第1級アミノ基は、重合開始末端、重合終了末端、重合体主鎖、側鎖のいずれに結合していてもよいが、重合体末端からエネルギー消失を抑制してヒステリシスロス特性を改良しうる点から、重合開始末端あるいは重合終了末端に導入されていることが好ましい。

[0011] また、ポリマー鎖に結合する第1級アミノ基の数が600mmol/kg・(共)重合ゴムポリマーを超えると、コストが上昇し好ましくない。一方、第1級アミノ基の数が1mmol/kg・(共)重合ゴムポリマー未満では、第1級アミノ基を導入した効果が発現し難くなる。すなわち、得られる(共)重合ゴムのヒステリシスロス特性、耐摩耗性、破壊特性の改良が十分ではなく、好ましくない。

[0012] また、(共)重合ゴムに結合するアルコキシシリル基の含有量は、好ましくは1〜600mmol/kg・(共)重合ゴムポリマーである。同含有量は、さらに好ましくは5〜500m

mol/kg・(共)重合ゴムポリマーであり、特に好ましくは10〜500mmol/kg・(共)重合ゴムポリマーである。

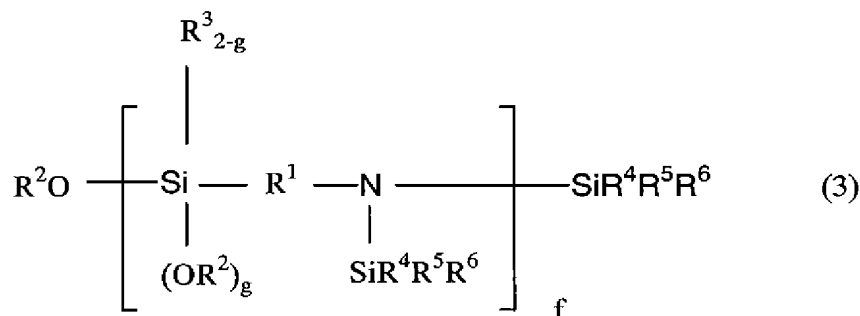
[0013] アルコキシシリル基は、重合開始末端、重合終了末端、重合体主鎖、側鎖のいずれに結合していてもよいが、重合体末端からエネルギー消失を抑制してヒステリシスロス特性を改良しうる点から、重合終了末端に導入されていることが好ましい。

[0014] また、ポリマー鎖に結合するアルコキシシリル基の数が600mmol/kg・(共)重合ゴムポリマーを超えると、コストが上昇し好ましくない。一方、アルコキシシリル基の数が1mmol/kg・(共)重合ゴムポリマー未満では、アルコキシシリル基を導入した効果が発現しなくなる。すなわち、得られる(共)重合ゴムのヒステリシスロス特性、耐摩耗性、破壊特性の改良が十分ではなく、好ましくない。

[0015] 本発明に用いられる上記(I)(共)重合ゴムは、第1製造法によれば、炭化水素溶媒中で共役ジエン単独、あるいはこれと芳香族ビニル化合物とを有機アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を重合開始剤としてアニオン重合せしめ、重合が実質的に完了した時点で、保護された1級アミノ基とアルコキシシリル基を有する化合物を添加してリビング重合鎖末端に反応せしめ、次いで脱保護(加水分解)することにより製造することができる。本製造法であれば、(1)一段反応で容易に第1級アミノ基とアルコキシシリル基を同時に導入することができ、(2)高い導入率を得ることが可能である。

[0016] 保護された第1級アミノ基とアルコキシシリル基を有する化合物としては、例えば下記式(3)または下記式(4)

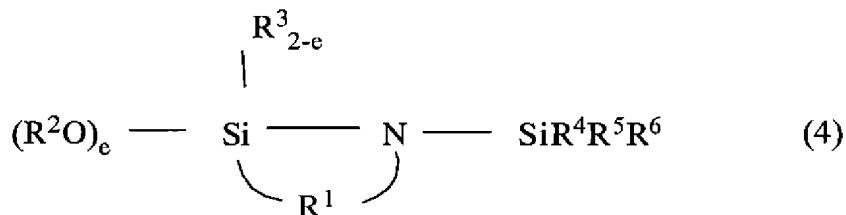
[0017] [化1]



[0018] (ここで、 R^1 は炭素数1〜12のアルキレン基であり、 R^2 および R^3 は各々独立に炭素

数1〜20のアルキル基またはアリール基であり、 R^4 、 R^5 および R_6 は、各々独立に炭素数1〜20のアルキル基またはアリール基であるかあるいはそれらの2つは互いに結合してそれらが結合している珪素原子と一緒に環を形成してもよく、 g は1〜2の整数であり、そして f は1〜10の整数である)、

[0019] [化2]



[0020] (ここで、 R^1 , R^2 および R^3 の定義は上記式(3)に同じであり、 R^4 , R^5 および R^6 の定義も上記式(3)に同じであり、そしてeは1〜2の整数である)、
で表される化合物を挙げることができる。

[0021] 上記式(3)において、R¹の炭素数1〜12のアルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基およびプロピレン基を挙げることができる。

炭素数1〜20のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基およびプロピル基を挙げることができる。

アリール基としては、例えばフェニル基、トルイル基およびナフチル基を挙げることができる。

[0022] また、 R^4 、 R^5 および R^6 の2つが結合してそれらが結合している珪素原子と一緒に形成する環は、4ー7員環であることができる。

また、アミノ基の保護基としては、アルキルシリル基を挙げることができる。

アルキルシリル基としては、例えばトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基およびエチルメチルフェニルシリル基を挙げる
ことができる。

[0023] 保護された第1級アミノ基とアルコキシシリル基を有する化合物としては、例えばN,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、1-トリメチルシリル-2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロ

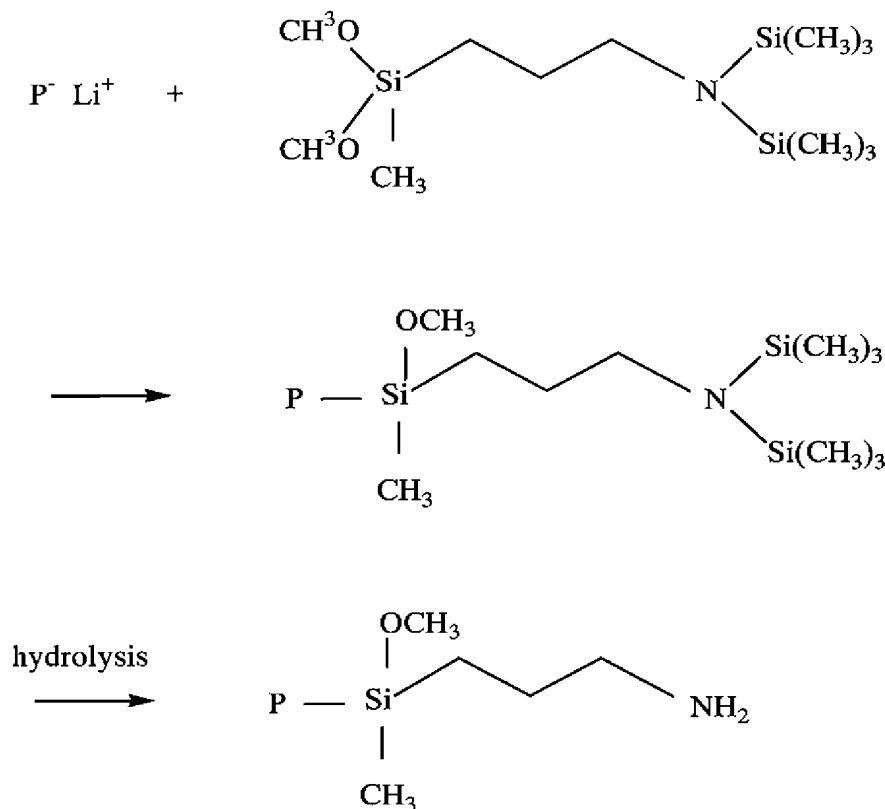
ロピルトリメトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリエトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノエチルトリメトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノエチルトリエトキシシラン、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノエチルメチルジメトキシシランおよびN,N-ビス(トリメチルシリル)アミノエチルメチルジエトキシシランなどを挙げることができる。

[0024] リビング重合鎖末端、例えば



と保護された第1級アミノ基とアルコキシシリル基を有する化合物であるN,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシランの反応は、下記反応式

[0025] [化3]

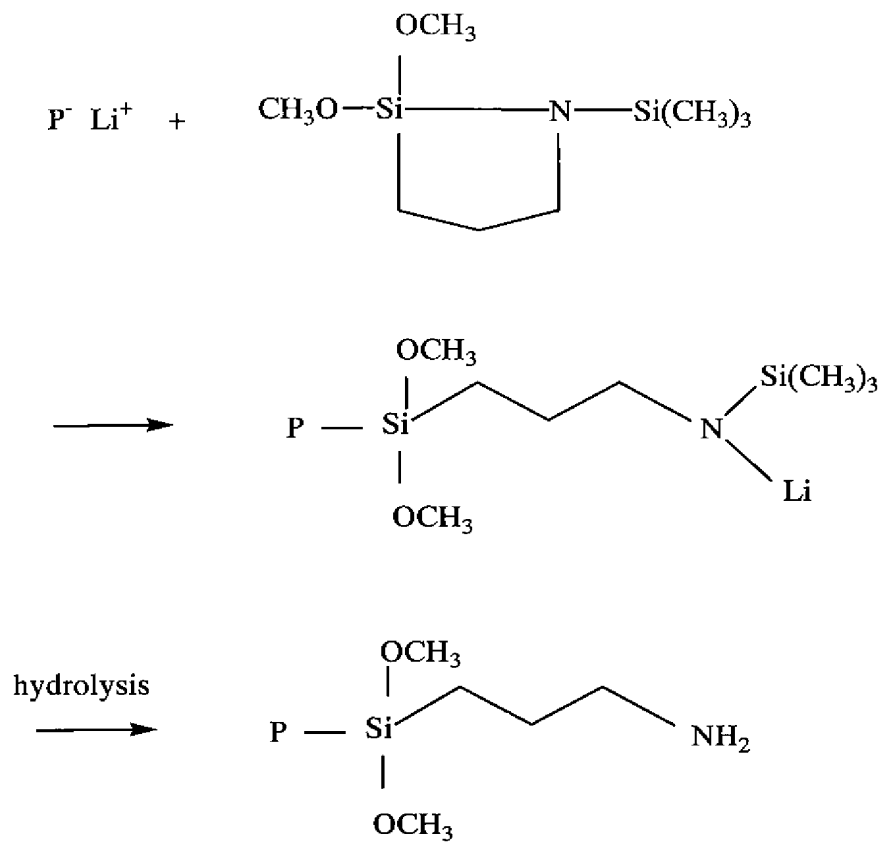


[0026] で表すことができる。なお、Pは、共役ジエンあるいは共役ジエンと芳香族ビニル化合物との(共)重合体鎖を示している。

同様に、リビング重合体鎖末端と保護された第1級アミノ基とアルコキシシリル基を

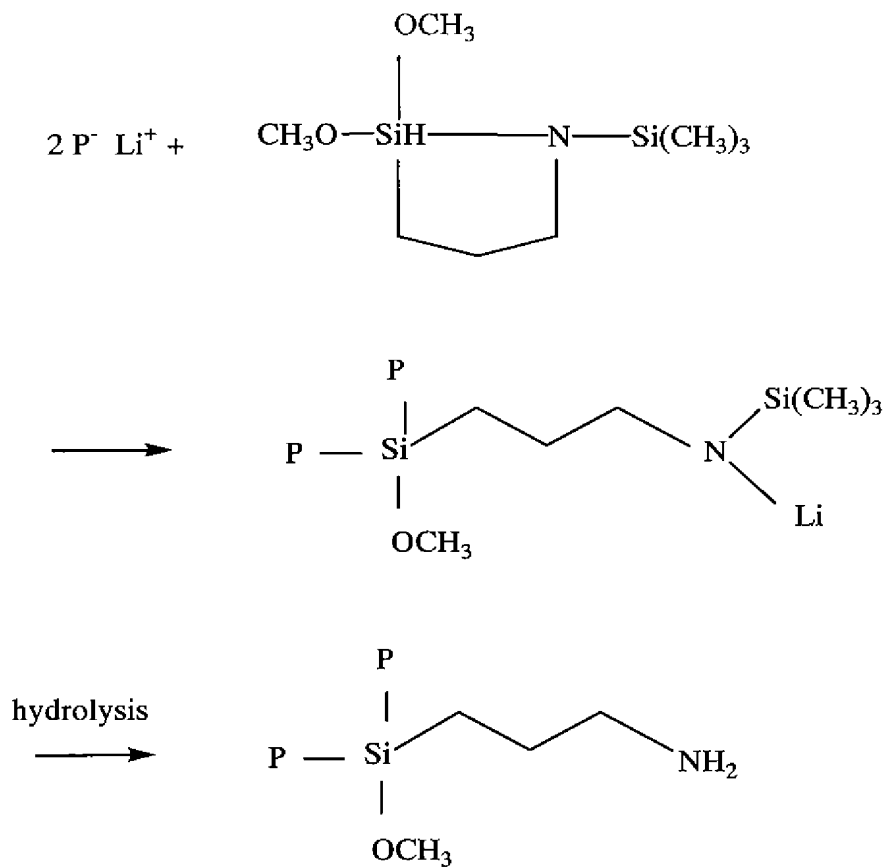
有する化合物である1-トリメチルシリル-2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタンとの反応は、下記式

[0027] [化4]



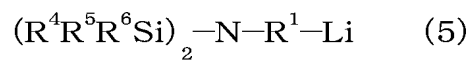
[0028] で表すことができる。また、上記保護された第1級アミノ基とアルコキシシリル基を有する化合物である1-トリメチルシリル-2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタンは2分子のリビング重合体鎖末端と反応することができ、そのときには下記反応式

[0029] [化5]



[0030] で表すことができる。

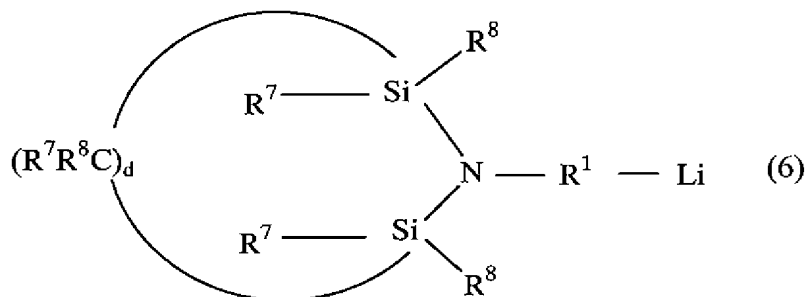
[0031] また、本発明の(共)重合ゴムは、第2製造法によれば、炭化水素溶媒中で、共役ジエン単独、あるいは共役ジエンと芳香族ビニル化合物とを、下記式(5)



(ここで、 R^1 , R^4 , R^5 および R^6 の定義は、上記式(3)に同じである)、

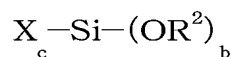
または下記式(6)

[0032] [化6]



[0033] (ここで、 R^1 の定義は上記式(3)に同じであり、 R^7 および R^8 は、各々独立に水素または炭素数1〜20のアルキル基またはアリール基でありそして d は1〜7の整数である)、

で表されるリチウムアミド開始剤を用いて、アニオン重合せしめ、重合が実質的に完了した時点で、下記式(7)



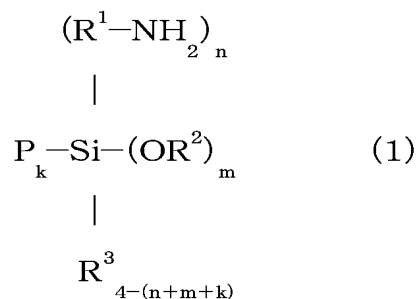
(ここで、 R^2 および R^3 の定義は上記式(3)に同じであり、 X はハロゲン原子であり c は0〜2の整数であり、そして b は1〜4の整数である、ただし $c+b$ は2〜4の整数である)

、

で表されるアルコキシシラン化合物を添加してリビング重合鎖末端に反応せしめ、次いで脱保護(加水分解)せしめることにより製造することができる。

[0034] 本発明の(共)重合ゴムは、上記反応例から理解できるとおり、

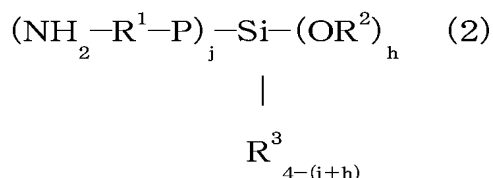
下記式(1)



[0035] (ここで、 P は共役ジエンあるいは共役ジエンと芳香族ビニル化合物との(共)重合

体鎖であり、 R^1 は炭素数1〜12のアルキレン基であり、 R^2 および R^3 は各々独立に炭素数1〜20のアルキル基またはアリール基であり、 n は1〜2の整数であり、 m は1〜2の整数であり、そして k は1〜2の整数である、ただし $n+m+k$ は3〜4の整数である)

[0036] または下記式(2)



[0037] (ここで、 P 、 R^1 、 R^2 および R^3 の定義は上記式(1)に同じであり、 j は1〜3の整数であり、そして h は1〜3の整数である、ただし $j+h$ は2〜4の整数である)、
で表されるものが好ましい。

[0038] 本発明で用いられる(I) (共) 重合ゴムは、共役ジエン単独、あるいは共役ジエンと芳香族ビニル化合物および場合により共重合可能な第3モノマーとを(共) 重合して得られた(共) 重合ゴムであって、上記のとおり、第1級アミノ基およびアルコキシシリル基を有していることを特徴とする。

[0039] 本発明で使用する共役ジエン化合物としては、例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンおよびこれらの混合物などが好ましく用いられる。共役ジエンの使用量は、全単量体中に、50〜100重量%、好ましくは50〜99.999重量%、さらに好ましくは50〜95重量%であり、50重量%未満では、ヒステリシスロスが大きくなる。

芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、tert-ブトキシスチレン、ビニルベンジルジメチルアミン、(4-ビニルベンジル)ジメチルアミノエチルエーテル、N,N-ジメチルアミノエチルスチレン、ビニルピリジンおよびこれらの混合物などを挙げることができる。これらのうちスチレンが特に好ましい。芳香族ビニル化合物の使用量は、全単量体中に50重量%以下、好ましくは0.001〜50重量%、さらに好ましくは5〜50重量%である。

また、共重合可能な第3モノマーとしては、例えばアクリロニトリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸ヒドロキシエチルおよびアクリル酸ヒドロキシエチルを挙げることができる。第3モノマーの使用量は、通常、全単量体中に、25重量%以下である。

[0040] 本発明の(I) (共) 重合ゴムは、下記(I-1)または(I-2)の(共) 重合ゴムを好ましい態様として包含する。

(I-1); (1) 芳香族ビニル化合物の重合単位の含有量が(共) 重合ゴムの5重量%以上50重量%未満であり、共役ジエンの重合単位の含有量が(共) 重合ゴムの50重量%を超えて95重量%以下であり、共重合可能な第三モノマーの重合単位の含有量が(共) 重合ゴムの0重量%以上25重量%未満であり、そして(2)ビニル結合含有量が共役ジエンの重合単位の30%以上、好ましくは35%以上70%未満である(以下、本発明の第1(共) 重合ゴムということがある)

(I-2); (1) 芳香族ビニル化合物の重合単位の含有量が(共) 重合ゴムの5〜50重量%であり、共役ジエンの重合単位の含有量が(共) 重合ゴムの30〜70重量%あり、共重合可能な第三モノマーの重合単位の含有量が(共) 重合ゴムの0〜20重量%であり、そして(2)ビニル結合含有量が共役ジエンの重合単位の15〜70%である(以下、本発明の第2(共) 重合ゴムということがある)。

[0041] 重合体鎖中に結合した結合芳香族ビニル化合物の含量、すなわち芳香族ビニル化合物の重合単位の含有量は、本発明の第1(共) 重合ゴムにあつては、(共) 重合ゴムに基づいて、上記のとおり5重量%以上、50重量%未満、より好ましくは10重量%以上、47重量%以下である。結合芳香族ビニル化合物の含量が5重量%未満ではウェットスキッド特性、耐摩耗性・破壊特性が悪化する。一方、50重量%以上であるとヒステリシスロスとウェットスキッド特性のバランスが悪化する。

[0042] 重合体鎖中に結合した共役ジエンの含量、すなわち共役ジエンの重合単位の含有量は、本発明の第1(共) 重合ゴムにあつては、50重量%を超えて95重量%以下であり、好ましくは53重量%以上90重量%以下である。

[0043] 共役ジエンの重合単位におけるビニル結合(1,2-結合および/または3,4-結合) 含量は、本発明の第1(共) 重合ゴムにあつては、共役ジエンの重合単位に基づいて

、30%以上、好ましくは35%以上70%未満である。ビニル結合含量が30%未満ではヒステリシスロスとウェットスキッド特性のバランスが悪化する。また、通常の芳香族ビニル化合物と共役ジエンの共重合ゴムの合成法で、90%を超えることは困難である。

- [0044] また、本発明の第2(共)重合ゴムにあっては、重合体鎖中に結合した結合芳香族ビニル化合物の含量は、(共)重合ゴムに基づいて、上記のとおり5〜50重量%、好ましくは10〜48重量%である。結合芳香族ビニル化合物の含量が5重量%未満では、ウェットスキッド特性、耐摩耗性・破壊特性が悪化する。一方、50重量%を超えると、ヒステリシスロスが大きくなる。

共役ジエンの重合単位の含有量は、本発明の第2(共)重合ゴムにあっては、50〜95重量%であり、好ましくは52〜90重量%である。

- [0045] さらに、共役ジエンの重合単位におけるビニル結合(1,2-結合および/または3,4-結合)含量は、本発明の第2(共)重合ゴムにあっては、共役ジエンの重合単位に基づいて、30〜70%、好ましくは35〜65%である。ビニル結合含量が30%未満では、ウェットスキッド特性が低下し、操縦安定性に劣る。一方、65%を超えると、破壊強力、耐摩耗性が悪化し、ヒステリシスロス性が大きくなる。

- [0046] 次に、第1製造法について説明する。

本発明の(I)(共)重合ゴムを得るための、重合反応および保護された第1級アミノ基とアルコキシシリル基を有する化合物との反応は、通常、0〜120℃の温度範囲で行われ、一定温度条件下でも上昇温度条件下でもよい。保護された第1級アミノ基を脱保護させるための加水分解は、80〜150℃、好ましくは90〜120℃の温度範囲で、保護された第1級アミノ基とアルコキシシリル基を有する化合物の2倍モル以上の水もしくは酸性水などを添加し、10分間以上、好ましくは30分間以上反応させることにより行われる。重合方式は、バッチ重合方式または連続重合方式のいずれでもよい。

- [0047] 重合に使用される有機アルカリ金属および有機アルカリ土類金属の開始剤の例としては、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウムなどのアルキルリチウム、1,4-ジリチオブタンなどのアルキレンジリチウム、フェニルリチウム、スチル

ベンリチウム、リチウムナフタレン、ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン、*n*-ブチルマグネシウム、*n*-ヘキシルマグネシウム、エトキシカルシウム、ステアリン酸カルシウム、*t*-ブトキシストロンチウム、エトキシバリウム、イソプロポキシバリウム、エチルメルカプトバリウム、*t*-ブトキシバリウム、フェノキシバリウム、ジエチルアミノバリウム、ステアリン酸バリウムなどが挙げられる。

[0048] また、上記開始剤としての有機アルカリ金属は、第2級アミン化合物または第3級アミン化合物との反応生成物として、共役ジエン、あるいは共役ジエンと芳香族ビニル化合物の(共)重合に使用することができる。上記第2級アミン化合物または第3級アミン化合物と反応させる有機アルカリ金属としては、有機リチウム化合物が好ましい。より好ましくは、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウムが用いられる。

[0049] 有機アルカリ金属と反応させる第2級アミン化合物の例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジ-(2-エチルヘキシル)アミン、ジシクロヘキシルアミン、*N*-メチルベンジルアミン、ジアリルアミン、モルホリン、ピペラジン、2,6-ジメチルモルホリン、2,6-ジメチルピペラジン、1-エチルピペラジン、2-メチルピペラジン、1-ベンジルピペラジン、ピペリジン、3,3-ジメチルピペリジン、2,6-ジメチルピペリジン、1-メチル-4-(メチルアミノ)ピペリジン、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ピロリジン、2,5-ジメチルピロリジン、アゼチジン、ヘキサメチレンイミン、ヘプタメチレンイミン、5-ベンジルオキシインドール、3-アザスピロ[5,5]ウンデカン、3-アザビスクロ[3.2.2]ノナン、カルバゾールなどが挙げられる。

[0050] また、有機アルカリ金属と反応させる第3級アミン化合物の例としては、*N,N*-ジメチル-*o*-トルイジン、*N,N*-ジメチル-*p*-トルイジン、*N,N*-ジメチル-*m*-トルイジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、ベンジルジメチルアミン、ベンジルジエチルアミン、ベンジルジプロピルアミン、ベンジルジブチルアミン、(*o*-メチルベンジル)ジメチルアミン、(*m*-メチルベンジル)ジメチルアミン、(*p*-メチルベンジル)ジメチルアミン、*N,N*-テトラメチレン-*o*-トルイジン、*N,N*-ヘプタメチレン-*o*-トルイジン、*N,N*-ヘキサメチレン-*o*-トルイジン、*N,N*-トリメチレンベンジルアミン、*N,N*-テトラメチレンベンジルアミン、*N,N*-ヘキサメチレンベンジルアミン、*N,N*-テトラメチレン(*o*-メチルベ

ンジル)アミン、N,N-テトラメチレン(p-メチルベンジル)アミン、N,N-ヘキサメチレン(o-メチルベンジル)アミン、N,N-ヘキサメチレン(p-メチルベンジル)アミンなどが挙げられる。

[0051] また、重合には、必要に応じて、ジエチルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、2,2-(ビステトラヒドロフルフリル)プロパン、ビステトラヒドロフルフリルホルマール、テトラヒドロフルフリルアルコールのメチルエーテル、テトラヒドロフルフリルアルコールのエチルエーテル、テトラヒドロフルフリルアルコールのブチルエーテル、 α -メトキシテトラヒドロフラン、ジメトキシベンゼン、ジメトキシエタンなどのエーテル化合物および/またはトリエチルアミン、ピリジン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、ジピペリジノエタン、N,N-ジエチルエタノールアミンのメチルエーテル、N,N-ジエチルエタノールアミンのエチルエーテル、N,N-ジエチルエタノールアミンのブチルエーテルなどの第3級アミン化合物を、重合系中に添加して、共役ジエン系(共)重合ゴムの共役ジエン部分のマイクロ構造(ビニル結合含量)を調整することができる。

[0052] 本発明の(I) (共)重合ゴムを重合する際に使用される炭化水素溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。これらのうちシクロヘキサン、ヘプタンが好ましい。

[0053] 本発明で使用される開始剤の反応性を向上させようとする場合、あるいは重合ゴム中に導入される芳香族ビニル化合物をランダムに配列するかまたは芳香族ビニル化合物の単連鎖を付与させようとする場合に、重合開始剤とともにカリウム化合物を添加してもよい。重合開始剤とともに添加されるカリウム化合物としては、例えばカリウムイソプロポキシド、カリウム-t-ブトキシド、カリウム-t-アミロキシド、カリウム-n-ヘプタオキシド、カリウムベンジルオキシド、カリウムフェノキシドに代表されるカリウムアルコキシド、カリウムフェノキシド;イソバレリアン酸、カプリル酸、ラウリル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノレイン酸、安息香酸、フタル酸、2-エチルヘキサン

酸などのカリウム塩;ドデシルベンゼンスルホン酸、テトラデシルベンゼンスルホン酸、ヘキサデシルベンゼンスルホン酸、オクタデシルベンゼンスルホン酸などの有機スルホン酸のカリウム塩;亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジイソプロピル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジラウリルなどの、有機亜リン酸部分エステルのカリウム塩などが用いられる。

- [0054] これらのカリウム化合物は、開始剤のアルカリ金属1グラム原子当量あたり、0.005〜0.5モルの量で添加できる。0.005モル未満では、カリウム化合物の添加効果(開始剤の反応性向上、芳香族ビニル化合物のランダム化または単連鎖付与)が現れず、一方0.5モルを超えると、重合活性が低下し、生産性を大幅に低下させることになるとともに、重合体末端を官能基で変性する反応を行なう際の変性効率が低下する。

また、本発明で使用されるアミノ基含有アルコキシシラン化合物と併用して下記カップリング剤を添加することも可能である。

- [0055] アミノ基含有アルコキシシラン化合物と併用して、重合活性末端に反応させるカップリング剤としては、(a)イソシアナート化合物および/またはイソチオシアナート化合物、(b)アミド化合物および/またはイミド化合物、(c)ピリジル置換ケトン化合物および/またはピリジル置換ビニル化合物、(d)ケイ素化合物、(e)エステル化合物、(f)ケトン化合物ならびに(g)スズ化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられる。

- [0056] これらの化合物のうち、(a)成分であるイソシアナート化合物またはチオイソシアナート化合物の具体例としては、2,4-トリレンジイソシアナート、2,6-トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ポリメリックタイプのジフェニルメタンジイソシアナート(C-MDI)、イソホロレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、1,3,5-ベンゼントリイソシアナート、フェニル-1,4-ジイソチオシアナートなどを好ましいものとして挙げることができる。

- [0057] (b)成分であるアミド化合物またはイミド化合物の具体例としては、コハク酸アミド、フタル酸アミド、N,N,N',N'-テトラメチルフタル酸アミド、オキサミド、N,N,N',N'-テトラメチルオキサミドなどのアミド化合物、コハク酸イミド、N-メチルコハクイミド、マレ

イミド、N-メチルマレイミド、フタルイミド、N-メチルフタルイミドなどのイミド化合物を好ましいものとして挙げることができる。

[0058] (c)成分であるピリジル置換ケトン化合物またはピリジル置換ビニル化合物の具体例としては、ジベンゾイルピリジン、ジアセチルピリジン、ジビニルピリジンなどを好ましいものとして挙げることができる。

[0059] (d)成分であるケイ素化合物の具体例としては、ジブチルジクロロケイ素、メチルトリクロロケイ素、メチルジクロロケイ素、テトラクロロケイ素、トリエトキシメチルシラン、トリフェノキシメチルシラン、トリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、4,5-エポキシヘプチルメチルジメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラサルファイドなどを好ましいものとして挙げることができる。

[0060] (e)成分であるエステル化合物の具体例は、アジピン酸ジエチル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジエチル、グルタル酸ジエチル、マレイン酸ジエチルなどを好ましいものとして挙げることができる。

[0061] (f)成分であるケトン化合物の具体例としては、N,N,N',N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、N,N,N',N'-テトラエチル(4,4'-ジアミノ)-ベンゾフェノン、N,N-ジメチル-1-アミノベンゾキノン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ジアミノベンゾキノン、N,N-ジメチル-1-アミノアントラキノン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,4-ジアミノアントラキノンなどを好ましいものとして挙げることができる。

[0062] (g)成分であるスズ化合物の具体例としては、テトラクロロスズ、テトラブロムスズ、トリクロブチルスズ、トリクロロメチルスズ、トリクロロオクチルスズ、ジブロムジメチルスズ、ジクロロジメチルスズ、ジクロロジブチルスズ、ジクロロジオクチルスズ、1,2-ビス(トリクロロスタニル)エタン、1,2-ビス(メチルジクロロスタニル)エタン、1,4-ビス(トリクロロスタニル)ブタン、1,4-ビス(メチルジクロロスタニル)ブタン、エチルスズトリステアレート、ブチルスズトリスオクタノエート、ブチルスズトリステアレート、ブチルスズトリスラウレート、ジブチルスズビスオクタノエート、ジブチルスズビスステアレート、ジブチルスズビスラウレートなどを好ましいものとして挙げることができる。

[0063] アミノ基含有アルコキシシラン化合物と併用して、重合活性末端に反応させるこれらの化合物は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を併用して用いることもで

きる。

[0064] 次に、本発明の第2製造法について説明する。

本発明の(I) (共) 重合ゴムを得るための、第1級アミノ基が保護されたリチウムアミド開始剤による重合反応、およびアルコキシシラン化合物との反応は、通常、0〜120℃の温度範囲で行われ、一定温度条件下でも上昇温度条件下でもよい。保護された第1級アミノ基を脱保護させるための加水分解は、80〜150℃、好ましくは90〜120℃の温度範囲で、第1級アミノ基が保護されたリチウムアミド開始剤の2倍モル以上の水もしくは酸性水などを添加し、10分間以上、好ましくは30分間以上反応させることにより行われる。重合方式は、バッチ重合方式または連続重合方式のいずれでもよい。

[0065] なお、第2製造法について、ここに記載のない事項は、第1製造法について記載した事項がそのままあるいは当業者に自明の変更を加えて適用されると理解されるべきである。

[0066] 上記式(5)で表されるリチウムアミド開始剤としては、例えば3-[N,N-ビス(トリメチルシリル)]-1-プロピルリチウム、3-[N,N-ビス(トリメチルシリル)]-2-メチル-1-プロピルリチウム、3-[N,N-ビス(トリメチルシリル)]-2,2-ジメチル-1-プロピルリチウム、4-[N,N-ビス(トリメチルシリル)]-1-ブチルリチウム、5-[N,N-ビス(トリメチルシリル)]-1-ペンチルリチウム、8-[N,N-ビス(トリメチルシリル)]-1-オクチルリチウムを挙げることができる。

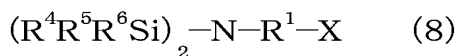
[0067] また、上記式(6)で表されるリチウムアミド開始剤としては、例えば3-(2,2,5,5-テトラメチル-2,5-ジシラ-1-アザシクロペンタン)-1-プロピルリチウム、2-メチル-3-(2,2,5,5-テトラメチル-2,5-ジシラ-1-アザシクロペンタン)-1-プロピルリチウム、2,2-ジメチル-3-(2,2,5,5-テトラメチル-2,5-ジシラ-1-アザシクロペンタン)-1-プロピルリチウム、4-(2,2,5,5-テトラメチル-2,5-ジシラ-1-アザシクロペンタン)-1-ブチルリチウム、6-(2,2,5,5-テトラメチル-2,5-ジシラ-1-アザシクロペンタン)-1-ヘキシルリチウムを挙げることができる。

[0068] また、上記リチウムアミド開始剤は、対応するハライドと有機リチウム化合物を炭化水素溶媒中で反応させた合成体を使用してもよい。なお、ハライドと有機リチウムの反

応は、重合リアクターと別の反応容器にて予め実施してもよい。

[0069] 上記リチウムアミド開始剤に対応するハライドとしては、

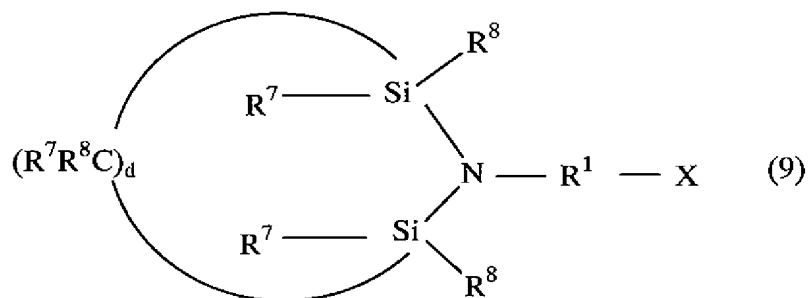
下記式(8)



(ここで、 R^1 、 R^4 、 R^5 および R^6 の定義は、上記式(3)に同じである、 X はハロゲン原子である)、

または下記式(9)

[0070] [化7]



[0071] (ここで、 R^1 の定義は上記式(3)に同じであり、 R^7 、 R^8 は、各々独立に水素または炭素数1〜20のアルキル基、アリール基であり、 d は1〜7の整数である)、
を挙げることができる。

[0072] さらに、上記式(7)で表されるアルコキシシラン化合物としては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、テトラトリイロキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、アリルトリフェノキシシラン、オクテニルトリメト

キシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシラン、トリメトキシクロロシラン、トリエトキシクロロシラン、トリプロポキシクロロシラン、トリブトキシクロロシラン、トリフェノキシクロロシラン、ジメトキシジクロロシラン、ジプロポキシジクロロシラン、ジフェノキシジクロロシランを挙げることができる。

[0073] 本発明の(I) (共) 重合ゴムの重量平均分子量は、1, 000〜90, 000、好ましくは5, 000〜70, 000である。1, 000未満では、得られるゴム組成物の破壊強度、耐摩耗性、低ヒステリシスロス性などが充分ではなく、一方、90, 000を超えると、得られるゴム組成物をシリカやカーボンブラックに配合すると、(I) 成分中のアミノ基やアルコキシシリル基がカーボンブラックやシリカと反応して混練り時の溶融粘度が上昇して加工性に劣る。本発明のゴム組成物においては、(I) (共) 重合ゴムとして、重量平均分子量が1, 000〜90, 000と比較的低分子量のゴムを用いることにより、(I) ー(II) 成分を主成分とするゴム組成物にシリカやカーボンブラックを配合すると、(I) 成分のアミノ基やアルコキシシリル基がカーボンブラックやシリカと反応して見かけ上、分子量が増大するが、混練り時の溶融粘度の著しい増大にはつながらず、一方、これらの充填材との親和性に優れるので、大量かつ均一にゴム組成物中にこれらの充填材を採りこむことが可能となる。

[0074] (II) 共役ジエン系(共)重合ゴム:

次に、本発明に用いられる(II) (共) 重合ゴムとしては、特に限定されないが、例えば(I) 成分以外の、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、およびクロプレンなどの共役ジエン単量体の重合ゴム、あるいは上記共役ジエン・単量体および他の単量体の共重合ゴムなどが挙げられる。タイヤ用ゴムとして用いる場合は、特に、上記共役ジエン単量体と、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのオレフィン性不飽和ニトリル単量体、スチレン、2-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、4-tert-ブチルスチレンおよびtert-ブトキシスチレンなどの芳香族ビニル単量体、ならびにその他の単量体を含む単量体を共重合させてなるランダム共重合ゴムであることが好ましい。

[0075] (II) (共) 重合ゴムは、このゴムを100重量%とした場合に、その30〜100重量%が

、アルコキシシリル基、アミノ基、ヒドロキシル基およびエポキシ基のうちの少なくとも1種の官能基、あるいはスズ原子やケイ素原子を有する共役ジエン系(共)重合ゴムであることが好ましい。これによって、上記官能基を有する共役ジエン系(共)重合ゴムを含むゴム組成物を用いて得られる加硫ゴムの $\tan \delta$ および耐摩耗性が十分に向上する。

これらの官能基は、共役ジエン系(共)重合ゴムを製造する際に、上記の官能基を有する単体を共重合させることにより、ゴム分子に導入することができる。また、スズ原子やケイ素原子は、共役ジエン系(共)重合ゴムのリビングアニオンに、スズ化合物やケイ素化合物をカップリングさせることによって得ることができる。

[0076] アルコキシシリル基を有する単体としては、(メタ)アクリロキシメチルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロキシジメチルジメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジベンジロキシシランなどが挙げられる。

[0077] アミノ基を有する単体としては、三級アミノ基を有する単体が好ましく、(a)ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、2-(ジ-n-プロピルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、2-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、2-(ジ-n-プロピルアミノ)プロピル(メタ)アクリレートなどのジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類、(b)N-ジメチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、N-(2-ジメチルアミノエチル)(メタ)アクリルアミドなどのN-ジアルキルアミノアルキル基含有不飽和アミド類、(c)N, N-ジメチル-p-アミノスチレン、ジメチル(p-ビニルベンジル)アミン、ジメチル(p-ビニルフェネチル)アミン、ジメチル(p-ビニルベンジルオキシメチル)アミン、ジエチル[2-(p-ビニルベンジルオキシ)エチル]アミン、2-ビニルピリジンなどの三級アミノ基含有ビニル芳香族化合物などが挙げられる。

これらのうちでは、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類および三級アミノ基含有ビニル芳香族化合物が好ましい。

[0078] ヒドロキシル基を有する単体としては、(a)2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類

、(b) ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール(アルキレングリコール単位数は、例えば2〜23)のモノ(メタ)アクリレート類、(c) N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミドなどのヒドロキシル基含有不飽和アミド類、(d) o-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、p-ビニルベンジルアルコールなどのヒドロキシル基含有ビニル芳香族化合物、(e) (メタ)アリルアルコールなどが挙げられる。これらのうちではヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類およびヒドロキシル基含有ビニル芳香族化合物が好ましい。

[0079] エポキシ基を有する単量体としては、(メタ)アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、3, 4-オキシシクロヘキシル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

これら特定の官能基を有する単量体は、それぞれ1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。

[0080] 上記(II)共役ジエン系(共)重合ゴムを構成する上記の各種の単量体からなる繰返し単位の含有量は、好ましくは0.1〜10重量%であり、特に好ましくは0.1〜5重量%である。この含有量が0.1重量%未満であると、(II)共役ジエン系(共)重合ゴムとシリカなどの充填材との親和性が不十分となり、得られる加硫ゴムの $\tan \delta$ および耐摩耗性などが十分に向上しないことがある。一方、この含有量が10重量%を超えると、(II)共役ジエン系(共)重合ゴムとシリカなどの充填材とが強く凝集する傾向にあり、加工性が低下する。

[0081] 上記の官能基は、(II)共役ジエン系(共)重合ゴムを製造する際に、これらの官能基を有する重合開始剤もしくは重合停止剤を用いることにより、ゴム分子に導入することもできる。

[0082] このような重合開始剤としては、第2級アミン化合物または第3級アミン化合物と有機アルカリ金属化合物との反応生成物が挙げられる。第2級アミン化合物としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-(2-エチルヘキシル)アミン、ジシクロヘキシルアミン、N-メチルベンジルアミン、ジアリルアミン、ピペリジン、ピロリジン、モルホリンなどを使用することができる。

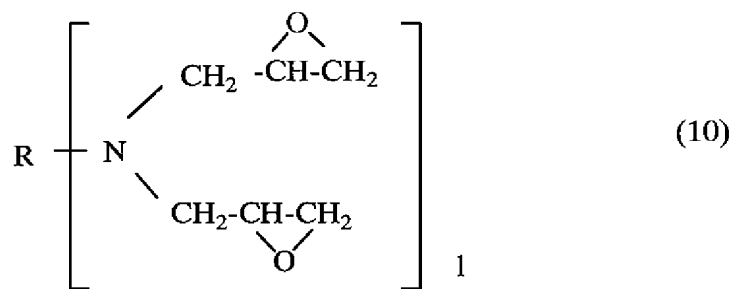
[0083] 第3級アミン化合物としては、N, N-ジメチル-*o*-トルイジン、N, N-ジメチル-*p*-トルイジン、N, N-ジメチル-*m*-トルイジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリンなどを用いることができる。

有機アルカリ金属化合物としては、エチルリチウム、プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、あるいはこれらの混合物などの有機リチウム化合物が好ましく、*n*-ブチルリチウムおよび*sec*-ブチルリチウムが特に好ましい。

[0084] 第2級アミン化合物または第3級アミン化合物と有機アルカリ金属化合物との反応は、第2級アミン化合物の構造中の活性水素もしくは第3級アミン化合物の構造中の活性水素と、有機アルカリ金属化合物とのモル比が1:0.2～5.0の範囲で行う必要があり、このモル比は好ましくは1:0.5～2.0、さらに好ましくは1:0.8～1.2である。

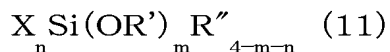
[0085] また、上記の特定の官能基を有する重合停止剤として、下記の一般式(10)により表されるエポキシ基を有する重合停止剤を使用することができる。

[0086] [化8]



[0087] (式中、Rは炭素数1～20の炭化水素基もしくは活性水素を持たない有機基、またはケイ素化合物であって、炭素数1～20の炭化水素基もしくは活性水素を持たない有機基としては、アルキル、アルキレン、シクロアルキル、アリール、アリーレン基などと、その他に分子中に-OH、-SH、-NH-などの活性水素を持たない有機基である。この場合、1分子中に2個以上のアミノ基を有する場合は、アミノ基の間隔が、炭素数にして12個以内であることが好ましい。なお、1は1以上の数であり、好ましくは1～4、特に好ましくは2である。)

[0088] 重合停止剤としては、下記的一般式(11)により表されるアルコキシシリル基を有する重合停止剤を用いることもできる。



(式中、Xはハロゲン原子であり、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子である。R'は炭素数1〜20、好ましくは4〜20の炭化水素基、すなわちOR'は炭素数1〜20のアルコキシル基、好ましくは炭素数4〜20の非加水分解性のアルコキシル基などである。R''は炭素数1〜20のアルキル基、炭素数1〜20のハロゲン化アルキル基、または炭素数6〜20のアリール基である。mは1〜4の数、nは0〜2の数であり、mとnとの和は2〜4である。)

[0089] 上記アルコキシシリル基を有する重合停止剤としては、テトラフェノキシシラン、メチルトリス(2-エチルヘキシルオキシ)シラン、エチルトリス(2-エチルヘキシルオキシ)シラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリス(2-エチルヘキシルオキシ)シラン、ビニルトリフェノキシシラン、メチルビニルビス(2-エチルヘキシルオキシ)シラン、エチルビニルジフェノキシシラン、トリ-tert-ブトキシモノクロロシラン、トリフェノキシモノクロロシラン、モノクロロメチルジフェノキシシラン、モノクロロメチルビス(2-エチルヘキシルオキシ)シラン、モノブromoエチルジフェノキシシラン、モノブromoビニルジフェノキシシラン、モノブromoイソプロペニルビス(2-エチルヘキシルオキシ)シラン、ジクロロ-ジ-tert-ブトキシシラン、ジトリルジクロロシラン、ジ-tert-ブトキシジヨードシラン、ジフェノキシジヨードシラン、メチルトリス(2-メチルブトキシ)シラン、ビニルトリス(2-メチルブトキシ)シラン、モノクロロメチルビス(2-メチルブトキシ)シラン、ビニルトリス(3-メチルブトキシ)シランなどが挙げられる。これらのうち、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリフェノキシシランおよびビニルトリス(2-メチルブトキシ)シランが好ましい。

[0090] これらの特定の官能基を有する共役ジエン系(共)重合ゴムを用いる場合には、ゴムと、シリカが有するシラノール基やカーボンブラックが有するキノンなどが反応するため、ゴムとシリカとの親和性が高められ、より十分な補強効果が得られる。

[0091] 上記(II)共役ジエン系(共)重合ゴムのGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフ)法により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は、100,000〜2,000,000

、好ましくは150,000〜1,500,000である。重量平均分子量が100,000未満であると、加硫ゴムの耐摩耗性が低下し、 $\tan \delta$ が大きくなることもある。一方、2,000,000を超えると、ゴム組成物の加工性が低下することがある。

[0092] 上記(II)共役ジエン系(共)重合ゴムの製造方法は特に限定されないが、溶液重合および乳化重合などによって製造することができる。これらのうち、溶液重合が好ましい。

この溶液重合は、通常の方法により行うことができ、反応器に所定の単量体を有機溶媒とともに投入し、反応器の温度を調整した後、重合開始剤を添加し、重合を開始し、重合が十分になされた時点で各種官能基含有化合物などの失活剤により重合を停止する方法が挙げられる。

[0093] 重合開始剤としては、リチウム系開始剤が多用され、特に有機リチウム化合物が好ましい。この有機リチウム化合物としては、(1)n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウムなどのアルキルリチウム化合物、(2)1,4-ジリチウムブタンなどのアルキレンジリチウム化合物、(3)フェニルリチウム、スチルベンリチウム、ジイソプロペニルベンゼンリチウム、および上記のアルキルリチウム化合物などと、ジビニルベンゼンなどとの反応生成物などの芳香族炭化水素リチウム化合物、(4)リチウムナフタレンなどの多核炭化水素リチウム化合物、(5)アミノリチウム、トリブチルスズリチウムなどのその他のリチウム化合物などが挙げられる。

[0094] この溶液重合では、重合開始剤のほか、スチレンをランダム化し、ブタジエン単位のマイクロ構造を調節するため、ジメトキシベンゼン、テトラヒドロフランなどのエーテル化合物、あるいはトリエチルアミン、ピリジンなどの第3級アミンなどを使用することができる。さらに、安息香酸カリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウムなどの活性化剤を用いることもできる。

[0095] 有機溶媒としては、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ベンゼンなどの炭化水素溶媒を使用することができる。また、重合温度および重合時間は特に限定されないが、重合温度は0〜130℃とすることができ、特に10〜100℃であることが好ましい。

一方、重合時間は5分から24時間とすることができ、特に10分から10時間であることが好ましい。重合方式は、バッチ方式および連続重合方式のいずれであってもよい。

。

なお、有機リチウム化合物などの重合開始剤を失活させる作用を有するハロゲン化合物、酸素、水および二酸化炭素などが重合系に混入しないようにする必要がある。

[0096] 反応後の重合溶液には、必要に応じて老化防止剤などの各種添加剤を添加し、スチームストリッピングなどによる脱溶剤を行い、熱ロールなどにより乾燥することによって(II)共役ジエン系(共)重合ゴムを得ることができる。伸展油を添加した場合は、同様の処理によって油展ゴムとすることができる。伸展油としては、芳香族系、ナフテン系、パラフィン系、の通常、ゴム用伸展油として用いられているものが挙げられ、芳香族系の伸展油の含有量が15〜50重量%であるものが特に好ましい。

[0097] 上記(II)共役ジエン系(共)重合ゴムを乳化重合により製造する場合には、一般的な方法であればよく、所定の単量体を乳化剤の存在下に水系媒体において乳化させ、ラジカル重合開始剤により重合を開始し、所定の重合転化率となった時点で重合停止剤により重合を停止する方法が挙げられる。

[0098] 乳化剤としては、オレイン酸、ステアリン酸などの炭素数10以上の長鎖脂肪酸のカリウム塩またはナトリウム塩などの他、ロジン酸塩などのアニオン系界面活性剤が多用される。

また、ラジカル重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイドおよびジクミルパーオキサイドなどの有機過酸化物を使用することができる。また、アゾビスイソブチロニトリルにより代表されるジアゾ化合物、過硫酸カリウムにより代表される無機過酸化物などの他、レドックス系触媒などを用いることもできる。

これらのラジカル重合開始剤は1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。

[0099] 重合停止後、生成した共役ジエン系(共)重合ゴムラテックスから、必要に応じて、水蒸気蒸留などの方法により未反応の単量体を除去し、共役ジエン系(共)重合ゴムをクラムとして凝固させ、これを洗浄し、脱水した後、ドライヤーなどにより乾燥することにより、(II)共役ジエン系(共)重合ゴムを得ることができる。

また、乳化剤の水溶液と伸展油とを混合し、攪拌などにより伸展油の乳化物を調製した後、これを共役ジエン系(共)重合ゴムラテックスに混合し、凝固させることによっ

て油展ゴムとすることもできる。伸展油としては上記のものを使用することができる。上記油展ゴムのムーニー粘度[ML₁₊₄(100℃)]は、好ましくは20〜150であり、特に好ましくは30〜100である。

[0100] 上記(II)共役ジエン系(共)重合ゴムを含む上記ゴム成分のムーニー粘度[ML₁₊₄(100℃)]は、好ましくは20〜200であり、特に好ましくは30〜150である。ムーニー粘度が20未満であると、加硫ゴムの耐摩耗性が低下することがあり、200を超えると、ゴム組成物の加工性が低下する傾向にある。

[0101] また、(II)成分として、スズ原子あるいはケイ素原子を含む(共)重合ゴムを用いる場合には、有機リチウム化合物および／またはリチウムアミド化合物を開始剤として、共役ジエンあるいは共役ジエンと芳香族ビニルとを(共)重合したのち、カップリング剤として、スズ化合物あるいはケイ素化合物を反応させればよい。

ここで、スズ化合物としては、(I)(共)重合ゴムのカップリング剤として用いられる上記(g)スズ化合物が、また、ケイ素化合物としては、同様に、(I)(共)重合ゴムにカップリング剤として用いられる上記(d)ケイ素化合物が挙げられる。

これらのスズ化合物および／またはケイ素化合物は、(II)(共)重合ゴム中にスズ原子および／またはケイ素原子換算で、50〜600ppm、好ましくは100〜500ppm程度となる量、使用される。また、スズ化合物および／またはケイ素化合物は、リビング重合体鎖に対して、0.1〜1.0当量、好ましくは0.2〜0.6当量を反応させることが好ましい。

[0102] 以上の(I)成分と(II)成分の配合割合は、(I)成分が0.5〜35重量%、好ましくは1〜30重量%、(II)成分が99.5〜65重量%、好ましくは99〜70重量%[ただし、(I)+(II)=100重量%]である。(I)成分が0.5重量%未満では、加工性の改良効果が見られないことがある。一方、35重量%を超えると加硫ゴムの耐摩耗性が低下することがある。

[0103] 油展：

なお、本発明に用いられる(I)〜(II)成分には、芳香族系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイルなどの伸展油や重量平均分子量が15万以下の液状ポリマーを添加することで、ムーニー粘度を下げて、加工上問題なく使用できるようにすることもで

きる。

用いられる伸展油としては、ジエン系ゴムに通常用いられる伸展油や軟化剤であれば特に制限されないが、鉱物油系の伸展油が好ましく用いられる。一般的に、鉱物油の伸展油は、芳香族系オイル、脂環族系オイル、および脂肪族系オイルの混合物であり、これらの量割合によって芳香族系、脂環族系、脂肪族系と分類されており、いずれのものも使用することができる。なかでも、粘度比重恒数(V. G. C. 値)が0.900〜1.049の芳香族系鉱物油(アロマティックオイル)および0.800〜0.899の脂肪族系鉱物油(ナフテニックオイル)が、低ヒステリシスロス性／ウェットスキッド抵抗の点から好ましく用いられる。

[0104] なお、本発明では、(I) および／または(II)成分の製造時または製造後に伸展油を添加して油展ゴムとしたのち、充填材(シリカおよび／またはカーボンブラック)を配合してもよく、あるいは、(I)〜(II)成分と充填材をブレンドしたのち、伸展油を配合してよい。好ましくは、前者である。

また、本発明の油展ゴム組成物における油展量は、ゴム成分である(I)〜(II)成分の合計量100重量部に対し、伸展油10〜50重量部、好ましくは15〜45重量部である。伸展油が10重量部未満では、添加した効果が見られない場合があり、一方、50重量部を超えると、破壊強度が低下する。

[0105] 充填材：

また、本発明のゴム組成物には、充填材を配合することが好ましい。

本発明のゴム組成物に配合される充填材は、無機化合物であれば特に限定されないが、例えば、シリカ、カーボンブラック(カーボン−シリカデュアル・フェイズ・フィラーを含む)、クレー、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどを挙げることができる。中でも、シリカ、カーボンブラックとシリカとの併用、カーボン−シリカデュアル・フェイズ・フィラーの使用、またはカーボン−シリカデュアル・フェイズ・フィラーとカーボンブラックおよび／またはシリカとの併用が好ましい。

そのほか、層状無機化合物を用いることができ、例えば、膨潤性マイカ、モンモリナイト、ベントナイト、サポナイト、ヘクトライト、有機変性膨潤性マイカ、有機変性モンモリナイト、有機変性ベントナイト、有機変性サポナイト、および有機変性ヘクトライトなど

が挙げられる。

- [0106] 充填材としては、特に低燃費タイヤ用途においては、シリカの使用が好ましい。シリカとしては、例えば、湿式法シリカ、乾式法シリカ、合成ケイ酸塩系シリカなどを挙げることができる。補強効果の高いのは粒子径の小さいシリカであり、小粒子・高凝集タイプ（高表面積、高吸油性）のものがゴムへの分散性が良好で、物性および加工性の面で好ましい。シリカの平均粒径は、一次粒子径で、好ましくは、 $5\sim 60\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは、 $10\sim 35\mu\text{m}$ である。また、その比表面積（BET法）は、好ましくは、 $45\sim 280\text{m}^2/\text{g}$ である。
- [0107] また、充填材として、良好な耐摩耗性、破壊強度を期待するときには、カーボンブラックが好適に使用される。カーボンブラックとしては、ファーネス法により製造されたものであって、窒素吸着比表面積が $50\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量が $80\sim 200\text{ml}/100\text{g}$ のカーボンブラックが好ましく、例えば、FEF, HAF, ISAF, SAFクラスなどのものを挙げることができる。中でも、高凝集タイプのものが好ましい。
- [0108] また、カーボンブラックとシリカとを併用して配合することも可能である。充填材として、カーボンブラックとシリカを併用することにより、これら補強作用のある充填材が、ゴムに均一に微分散し、ロール加工性、押出性などに優れたものとすることができる。
- [0109] 本発明においては、カーボン-シリカデュアル・フェイズ・フィラー（Dual Phase Filler:カーボン-シリカ二重相フィラー）を単独で、またはカーボンブラックおよび／またはシリカと併用して配合することができる。
- カーボン-シリカデュアル・フェイズ・フィラーを配合することにより、それ単独で用いた場合であっても、カーボンブラックとシリカとを併用したときと同様な優れた利点を得ることができる。カーボン-シリカデュアル・フェイズ・フィラーは、カーボンブラックの表面に、シリカを化学結合させた、いわゆるシリカ・コーティング・カーボンブラックであり、キャボット社から商品名CRX2000, CRX2002, CRX2006として市販されている。
- [0110] 本発明では、カーボン-シリカデュアル・フェイズ・フィラーをそれ以外の充填材と併用することができる。併用できる充填材としては特に制限はなく、例えば、上述のカーボンブラックおよび／またはシリカ、クレイ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどを

挙げることができる。中でも、カーボンブラックおよび／またはシリカが好ましい。

[0111] ゴム・充填材複合体：

なお、本発明のゴム組成物において、上記充填材を配合する場合には、あらかじめ (I) (共) 重合ゴムと (II) (共) 重合ゴムの混合ゴム組成物に、充填材を混合した充填材複合体を調製することが、得られる組成物の均一性や加工性を確保することから好ましい。

また、(I) 成分と (II) 成分の混合重合ゴム溶液に充填材をブレンドしてもよく (湿式ブレンド法)、あるいは、(I) 成分と (II) 成分の混合物と充填材とをドライブレンドしてもよい (ドライブレンド法)。

[0112] ここで、湿式ブレンド法の場合は、例えば、(I) と (II) の共役ジエン系 (共) 重合ゴムの混合重合ゴム溶液に、充填材を添加し、スラリー状態で混合する方法を挙げることができる。

この方法は、操作上、(I) と (II) 成分と充填材とを混合する過程を省略することができ、両者の混合均一性に優れる点から好ましい。重合ゴム溶液に充填材を添加する場合は、重合の終了後、例えば、末端変性剤の添加後または重合停止剤の添加後が好ましい。有機溶剤を含む重合ゴム溶液中に、充填材を必要量添加して、スラリー状態でよく混合する (第1工程)。次に、(1) 充填材を含む重合ゴムスラリー液中にスチームを吹き込むスチームストリッピング法によってクラムを得るか、あるいは (2) 充填材を含む重合ゴムスラリー液をエクストルーダー、デボラチライザーなどの手段により、直接、脱溶剤を行なって、ゴム・無機化合物複合体と溶剤とを分離する (第2工程)。得られた未乾燥のゴム・無機化合物複合体は、必要に応じて、真空乾燥機、熱風乾燥機やロールなどにより乾燥し (第3工程)、目的とするゴム・充填材複合体を単離することができる。

また、ドライブレンド法の場合は、(I) ー (II) 共役ジエン (共) 重合ゴムの混合ゴムと充填材とをブレンドして、ゴム・無機化合物複合体を調製することもできる。この場合、ブレンド方法としては、単軸押し出し機、二軸押し出し機、バンバリー、ロール、ニーダー、プラストミルなどが採用され、混練温度は50ー200℃が好適である。

[0113] この場合、充填材の配合量は、(I) と (II) 成分を含むゴム成分の合計100重量部に

対し、1〜150重量部、好ましくは20〜120重量部であり、1重量部未満では、充填材による改良効果が充分でなく、一方、150重量部を超えると、充填材に対するゴムの量が少なすぎて、ゴム-充填材からなる複合体の取り出しが困難となる。

[0114] ゴム組成物の調製:

本発明の(油展)ゴム組成物は、本発明で用いられる(共)重合ゴムである(I)〜(II)成分のほか、他のゴム成分や、充填材などを配合することによって、ゴム組成物として調製される。

すなわち、本発明のゴム組成物は、本発明の(I)〜(II)成分〔油展(共)重合ゴムを含む〕のほか、天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、乳化重合スチレンブタジエンゴムなどの他のゴム成分、シリカやカーボンブラックなどの各種の充填材および各種配合剤とを、ロール、バンバリーミキサーによって混練りしたのち、硫黄、加硫促進剤などを添加してゴム組成物とし、拘束板用の制振材のほか、トレッド、サイドウォール、カーカスなどのタイヤ用ゴムをはじめ、ベルト、その他の防振ゴム、その他の工業用品に使用することができる。

[0115] ここで、本発明のゴム組成物中の(I)〜(II)成分を含むゴム成分と充填材との割合は、ゴム成分100重量部に対し、充填材が1〜150重量部、好ましくは20〜120重量部である。20重量部未満では、充填材によるゴムの改良効果が充分ではなく、一方、120重量部を超えると、作成した材料が硬くなり過ぎ実用に供し得ない。

[0116] なお、本発明のゴム組成物において、ヒステリシスロス特性を改良する目的で、ゴム成分100重量部に対し、充填材の少なくとも1重量部、好ましくは5〜100重量部のシリカを配合し、さらにシリカに対しシランカップリング剤を0.5〜20重量%配合することが望ましい。シリカの配合量が1重量部未満では、ヒステリシスロス特性の改良が充分でない。

なお、シリカ(カーボン-シリカデュアル・フェイズ・フィラーを含む)やシランカップリング剤は、本発明の上記ゴム・無機化合物複合体の調製時に配合してもよく、また、本発明のゴム組成物の調製時に配合してもよい。

[0117] ここで、シランカップリング剤は、シリカを充填材に使用する際、その補強効果を高める目的で用いられる。シランカップリング剤とは、分子中にアルコキシシリル基など

のシリカ表面と反応可能な構成成分とポリスルフィド、メルカプト基、エポキシ基などの、ゴム、特に炭素-炭素二重結合と反応可能な構成成分を併せ持った化合物を指す。

シランカップリング剤としては、例えば、ビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス-(2-トリエトキシシリルエチル)テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-トリエトキシシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィドなどを挙げることができる。このようなシランカップリング剤を用いることにより、シリカ、もしくはカーボンブラックとシリカを併用して充填材に使用した場合に、またはカーボン-シリカデュアル・フェイズ・フィラーを充填材に使用した場合に、その補強効果を高めることができる。

[0118] なお、本発明のゴム組成物には、加硫剤を、全ゴム成分100重量部に対して、好ましくは0.5-10重量部、さらに好ましくは1-6重量部の範囲で用いることができる。

[0119] 加硫剤としては、代表的には硫黄を、また、その他に硫黄含有化合物、過酸化物などを挙げることができる。

[0120] また、加硫剤と併用してスルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系などの加硫促進剤を必要に応じた量用いてもよい。さらに、亜鉛華、加硫助剤、老化防止剤、加工助剤などを必要に応じた量用いてもよい。

[0121] 本発明のゴム組成物の混練り方法は、特に限定されないが、充填材にシリカを含む場合は、シリカによる補強が十分になされ、加硫ゴムの物性をより向上させる目的で、下記方法で混練りすることもできる。

[0122] 本発明のゴム成分(ゴム・無機化合物複合体を含む)、シリカ、シランカップリング剤、亜鉛華および加硫剤を含有するゴム組成物の混練り方法としては、(a) (I)-(II)成分のゴム成分にシリカを配合し、混練りして第1ゴム配合物を調製し、その後、該第1ゴム配合物にシランカップリング剤を配合し、混練りして第2ゴム配合物を調製し、次いで、該第2ゴム配合物に亜鉛華および加硫剤を配合し、混練りする方法、または、(b) (I)-(II)成分のゴム成分にシリカを配合し、混練りして第1ゴム配合物を調製し、その後、該第1ゴム配合物にシランカップリング剤を配合して混練りし、さらに亜鉛

華を配合し、混練りを継続して第2ゴム配合物を調製し、次いで、該第2ゴム配合物に加硫剤を配合し、混練りする方法を挙げることができる。

[0123] 上記混練り方法であれば、ゴム成分(ゴム・無機化合物複合体を含む)とシリカを混練りする際にシリカカップリング剤が共存しないため、混練り温度を170〜180℃程度まで高めることができ、少ない混練り回数で、シリカを十分に分散させることができる。

[0124] 本発明のゴム組成物の各種配合剤は、特に限定されないが、混練り時の加工性改良、あるいはウェットスキッド特性、低ヒステリシスロス性、耐摩耗性のバランスをさらに向上させる目的で、下記相溶化剤を混練り時に添加することもできる。

[0125] 好ましい相溶化剤は、エポキシ基含有化合物、カルボン酸化合物、カルボン酸エステル化合物、ケトン化合物、エーテル化合物、アルデヒド化合物、水酸基含有化合物およびアミノ基含有化合物から選択される有機化合物であるか、またはアルコキシシラン化合物、シロキサン化合物およびアミノシラン化合物から選択されるシリコーン化合物である。

[0126] 相溶化剤の有機化合物の具体例として、下記の化合物が挙げられる。

エポキシ基含有化合物:ブチルグリシジルエーテル、ジグリシジルエーテル、酸化プロピレン、ネオペンチルグリコールシグリシジルエーテル、エポキシ樹脂、エポキシ化大豆油、エポキシ化脂肪酸エステルなど。

カルボン酸化合物:アジピン酸、オクチル酸、メタクリル酸など。

カルボン酸エステル化合物:アクリル酸エステル、アクリル酸ジエチレン、メタクリル酸エチル、オルト酢酸エステル、アセト酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、ジメチルカーボネート、p-ヒドロキシフェニル酢酸、ポリエステル系可塑剤、ステアリン酸系可塑剤など。

ケトン化合物:メチルシクロヘキサノン、アセチルアセトンなど。

エーテル化合物:イソプロピルエーテル、ジブチルエーテルなど。

アルデヒド化合物:ウンデシレンアルデヒド、デシルアルデヒド、バニリン、3, 4-ジメトキシベンズアルデヒド、クミンアルデヒドなど。

アミノ基含有化合物:イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、3-

エトキシプロピルアミン、2-エチルヘキシルアミン、イソプロパノールアミン、N-エチルエチレンジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、3-ラウリルオキシプロピルアミン、アミノフェノール、アニリン、3-イソプロポキシアニリン、フェニレンジアミン、アミノピリジン、N-メチルジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、3-アミノ-1-プロパノール、塩酸エチルアミン、塩酸n-ブチルアミンなど。

水酸基含有化合物:イソプロピルアルコール、ブタノール、オクタノール、オクタンジオール、エチレングリコール、メチルシクロヘキサノール、2-メルカプトエタノール、3-メチル-3-メトキシ-1-ブタノール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1-オクタデカノール、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、ジブチレングリコール、トリエチレングリコールなど。

なかでも、エポキシ基含有化合物、アミノ基含有化合物、水酸基含有化合物が好ましい。

[0127] 相溶化剤のシリコン化合物の具体例としては、

アルコキシシラン化合物:トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなど。

シロキサン化合物:ジメチルシロキサンオリゴマー、シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、カルボキシル変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、高級脂肪酸エステル変性シリコンオイル、高級アルコキシ変性シリコンオイル、高級脂肪酸含有シリコンオイルなど。

アミノシラン化合物:ヘキサメチルジシラザン、ノナメチルトリシラザン、アニルトリメチルシラン、ビス(ジメチルアミノ)ジメチルシラン、ビス(ジエチルアミノ)ジメチルシラン、トリエチルアミノシランなど、なかでもシラザン化合物、ビス(ジメチルアミノ)ジメチルシランが好ましい。

実施例

[0128] 以下、実施例によって本発明をさらに詳しく説明するが、これらの実施例は本発明の範囲を限定するものではない。実施例中、部および%は特に断らない限り、重量

基準である。

実施例中の各種の測定は下記の方法に拠って行った。

(1) 共役ジエン部分のビニル結合含量

赤外吸収スペクトル法(モレロ法)によって求めた。

(2) スチレン成分含量

赤外吸収スペクトル法により、検量線を作製し求めた。

(3) 重量平均分子量(Mw)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(ウオーターズ社製、244型)を用いて、重量平均分子量(Mw)をポリスチレン換算で測定した。

(4) ムーニー粘度(ML_{1+4} , 100°C)

JIS K6300に準じ、Lローター、予熱1分、ローター作動時間4分、温度100°Cで測定した。

(5) アミノ基含有量

ロバート・T・キーン、ジェイムズ・S・フリッツ, J. Anal. Chem., 24巻、564ページ(1952年)に記載された「過塩素酸-酢酸溶液を用いた、有機溶剤中での酸-塩基滴定法」により以下の方法で定量し、求めた。試料を溶解させる溶媒にはクロロホルムを使用、滴定指示薬にはメチルバイオレットを使用して、あらかじめ濃度既知のトリ-n-オクチルアミン溶液により作成した検量線により定量した。

(6) アルコキシシリル基含量

共重合ゴムをトルエンに溶解し、メタノールで再沈殿精製を2回行い、真空乾燥後、赤外吸収スペクトルにより、Si-C結合に起因する $1,160\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収量により作成した検量線から定量した。

[0129] (7) 加硫物の物性評価

原料ゴムを用い、表4に示す配合処方に従って、250ccラボプラストミルで混練りしたのち、145°Cで所定時間、加硫を行った加硫物を用いて各種測定を行った。

(イ) $\tan \delta$ (70°C)

米国レオメトリックス社製の動的スペクトロメーターを使用し、引張動歪1%、周波数10Hz、70°Cの条件で測定した。指数で表示し、数値が大きいほど、転がり抵抗が小

さく、良好である。

(ロ) 動的摩擦抵抗値 (μ)

ダイナミック・フリクション・テスター (日邦産業社製 DF テスター) を用い、ASTM E-1911-98 に準じ、時速 5Km/時間での μ を測定した。指数で表示し、数値が大きいほど、ウェットグリップが大きく、良好である。

(ハ) 耐摩耗性 (ランボーン摩耗指数)

ランボーン型摩耗試験機を用い、スリップ率が 25% の摩耗量で表し、また測定温度は室温とした。指数が大きいほど、耐摩耗性は良好である。

(ニ) 配合ゴムのムーニー粘度 ($ML_{1+4}, 100^{\circ}C$)

JIS K6300 に準じ、ローター、予熱 1 分、ローター作動時間 4 分、温度 $100^{\circ}C$ で測定した。数値が小さいほど、加工性が良好である。

[0130] 参考例 1 (共重合ゴム A の合成)

窒素置換された内容積 5 リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 2,500g、テトラヒドロフラン 41.3g、スチレン 125g、1,3-ブタジエン 365g、ジビニルベンゼン 0.05g を仕込んだ。反応器内容物の温度を $20^{\circ}C$ に調整した後、n-ブチルリチウム 358mg を添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は $87^{\circ}C$ に達した。

重合転化率が 99% に達した時点で、1,3-ブタジエン 10g を追加し、さらに 5 分重合させた後、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン 1,720mg を加えて 15 分間反応を行い、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを添加し、共重合ゴム A の溶液を得た。

[0131] 参考例 2 (共重合ゴム B の合成)

窒素置換された内容積 5 リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン 2,500g、テトラヒドロフラン 9.3g、スチレン 50g、1,3-ブタジエン 440g を仕込んだ。反応器内容物の温度を $20^{\circ}C$ に調整した後、n-ブチルリチウム 358mg を添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は $87^{\circ}C$ に達した。

重合転化率が 99% に達した時点で、1,3-ブタジエン 10g を追加し、さらに 5 分重合させた後、四塩化スズ 725mg を加えて 15 分間反応を行い、2,6-ジ-tert-ブチル

ーp-クレゾールを添加し、共重合ゴムBの溶液を得た。

[0132] 参考例3(共重合ゴムCの合成)

窒素置換された内容積16リットルのオートクレーブ反応器に、モノマーとして1,3-ブタジエンを25.0g/分、スチレンを14.05g/分、溶媒としてシクロヘキサンを237.1g/分、テトラヒドロフランを3.0g/分、n-ブチルリチウムを18.67mg/分連続的にチャージし、リアクターの温度は75℃でコントロールした。

1基目の反応器から連続的に重合ゴム溶液を279.2g/分でデスチャージし、これに、四塩化ケイ素を13.6mg/分で添加し、2基目の反応器に連続的に導入し反応を行った。2基目の反応器の出口にてジ-tert-ブチル-p-クレゾールをゴム100部に対して0.7部添加することで共重合ゴムCの溶液を得た。

[0133] [表1]

	参考例 1	参考例 2	参考例 3
共重合ゴム	A	B	C
結合スチレン量(%)	2 5	1 0	3 6
ビニル結合含量(%)	5 6	4 2	4 3
重量平均分子量(万)	2 4	6 9	1 0 5

[0134] 参考例4(共重合ゴムDの合成)

窒素置換された内容積5リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン2,500g、テトラヒドロフラン27g、スチレン216g、1,3-ブタジエン374gを仕込んだ。反応器内容物の温度を10℃に調整した後、n-ブチルリチウム7.2gを添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は92℃に達した。

重合転化率が99%に達した時点で、1,3-ブタジエン10gを追加し、さらに5分重合させた後、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン44gを加えて15分間反応を行い、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを添加し、共重合ゴムDの溶液を得た。

[0135] 参考例5(共重合ゴムEの合成)

窒素置換された内容積5リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン2,500g、テトラヒドロフラン27g、スチレン216g、1,3-ブタジエン374gを仕込んだ。反応器内容物の温度を10℃に調整した後、n-ブチルリチウム1.5gを添加して重合を開始

した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は90℃に達した。

重合転化率が99%に達した時点で、1, 3-ブタジエン10gを追加し、さらに5分重合させた後、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン11. 4gを加えて15分間反応を行い、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを添加し、共重合ゴムEの溶液を得た。

[0136] 参考例6(共重合ゴムFの合成)

窒素置換された内容積5リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン2,500g、テトラヒドロフラン27g、スチレン216g、1,3-ブタジエン374gを仕込んだ。反応器内容物の温度を10℃に調整した後、ピペリジン11. 8g、n-ブチルリチウム15gを添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は88℃に達した。

重合転化率が99%に達した時点で、1, 3-ブタジエン10gを追加し、さらに5分重合させた後、メチルトリフェノキシシラン67. 8gを加えて15分間反応を行い、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを添加し、共重合ゴムFの溶液を得た。

[0137] [表2]

	参考例 4	参考例 5	参考例 6
共重合ゴム	D	E	F
結合スチレン量(%)	3 6	3 6	3 5
ビニル結合含量(%)	5 0	5 5	4 7
重量平均分子量(万)	0 . 9	4 . 3	0 . 4
アミノ基含量(mmol/kg)	2 0 7	4 1	4 4 3
アルコキシシリル基含量(mmol/kg)	1 9 8	3 9	4 2 3

[0138] 参考例7(共重合ゴムGの合成)

窒素置換された内容積5リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン2,500g、テトラヒドロフラン27g、スチレン216g、1,3-ブタジエン374gを仕込んだ。反応器内容物の温度を10℃に調整した後、n-ブチルリチウム779mgを添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は90℃に達した。

重合転化率が99%に達した時点で、1, 3-ブタジエン10gを追加し、さらに5分重合させた後、N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン21gを加えて15分間反応を行い、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを添加し、共重合ゴムGの溶液を得た。

[0139] 参考例8(共重合ゴムHの合成)

窒素置換された内容積5リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン2,500g、テトラヒドロフラン27g、スチレン216g、1,3-ブタジエン374gを仕込んだ。反応器内容物の温度を10℃に調整した後、n-ブチルリチウム1.5gを添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は90℃に達した。

重合転化率が99%に達した時点で、1,3-ブタジエン10gを追加し、さらに5分重合させた後、メチルトリフェノキシシラン6.7gを加えて15分間反応を行い、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを添加し、共重合ゴムHの溶液を得た。

[0140] 参考例9(共重合ゴムIの合成)

窒素置換された内容積5リットルのオートクレーブ反応器に、シクロヘキサン2,500g、テトラヒドロフラン27g、スチレン216g、1,3-ブタジエン374gを仕込んだ。反応器内容物の温度を10℃に調整した後、ピペリジン11.8g、n-ブチルリチウム15gを添加して重合を開始した。重合は断熱条件で実施し、最高温度は88℃に達した。

重合転化率が99%に達した時点で、1,3-ブタジエン10gを追加し、さらに5分重合させた後、メタノール20gを加えて15分間反応を行い、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを添加し、共重合ゴムIの溶液を得た。

[0141] [表3]

	参考例 7	参考例 8	参考例 9
共重合ゴム	G	H	I
結合スチレン量(%)	3.6	3.6	3.6
ビニル結合含量(%)	5.1	5.4	5.6
重量平均分子量(万)	1.0	4.1	4.0
アミノ基含量 (mmol/kg)	1.8	0	0
アルコキシシリル基含量(mmol/kg)	1.8	4.0	0

[0142] 実施例1

重合ゴムCの溶液を固形分換算で95g、重合ゴムDの溶液を固形分換算で5gとなるように各溶液を混合し、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、115℃熱ロールでゴムを乾燥しゴム組成物を得た。このゴム組成物を用いて、表4に示される配合処方により調製された配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表5に示す。

[0143] 実施例2

重合ゴムCの溶液を固形分換算で99g、重合ゴムFの溶液を固形分換算で1gとなるように各溶液を混合し、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、115℃熱ロールでゴムを乾燥しゴム組成物を得た。このゴム組成物を用いて、表4に示される配合処方により調製された配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表5に示す。

[0144] 実施例3

重合ゴムCの溶液を固形分換算で70g、重合ゴムFの溶液を固形分換算で30gとなるように各溶液を混合し、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、115℃熱ロールでゴムを乾燥しゴム組成物を得た。このゴム組成物を用いて、表4に示される配合処方により調製された配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表5に示す。

[0145] 実施例4

重合ゴムBの溶液を固形分換算で95g、重合ゴムDの溶液を固形分換算で5gとなるように各溶液を混合し、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、115℃熱ロールでゴムを乾燥しゴム組成物を得た。このゴム組成物を用いて、表4に示される配合処方により調製された配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表5に示す。

[0146] 実施例5

重合ゴムAの溶液を固形分換算で90g、重合ゴムEの溶液を固形分換算で10gとなるように各溶液を混合し、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、115℃熱ロールでゴムを乾燥しゴム組成物を得た。このゴム組成物を用いて、表4に示される配合処方により調製された配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表5に示す。

[0147] 実施例6

重合ゴムCの溶液を固形分換算で95g、重合ゴムDの溶液を固形分換算で3gとなるように各溶液を混合し、さらに伸展油(富士興産社製T-DAE)を20g加え、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、115℃熱ロールでゴムを乾燥しゴム組成物を得

た。このゴム組成物を用いて、表4に示される配合処方により調製された配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表5に示す。

[0148] 比較例1

重合ゴムBの溶液のみを固形分換算で100g、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、115℃熱ロールでゴムを乾燥し重合ゴムを得た。この重合ゴムを用いて、表4に示される配合処方により調製された配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表5に示す。

[0149] 比較例2

重合ゴムCの溶液を固形分換算で95g、重合ゴムGの溶液を固形分換算で5gとなるように各溶液を混合し、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、115℃熱ロールでゴムを乾燥しゴム組成物を得た。このゴム組成物を用いて、表4に示される配合処方により調製された配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表5に示す。

[0150] 比較例3

重合ゴムBの溶液を固形分換算で62g、重合ゴムEの溶液を固形分換算で38gとなるように各溶液を混合し、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、115℃熱ロールでゴムを乾燥しゴム組成物を得た。このゴム組成物を用いて、表4に示される配合処方により調製された配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表5に示す。

[0151] 比較例4

重合ゴムAの溶液を固形分換算で90g、重合ゴムIの溶液を固形分換算で10gとなるように各溶液を混合し、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、115℃熱ロールでゴムを乾燥しゴム組成物を得た。このゴム組成物を用いて、表4に示される配合処方により調製された配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表5に示す。

[0152] 比較例5

重合ゴムBの溶液を固形分換算で90g、重合ゴムHの溶液を固形分換算で10gとなるように各溶液を混合し、スチームストリッピングにより脱溶媒を行い、115℃熱ロー

ルでゴムを乾燥しゴム組成物を得た。このゴム組成物を用いて、表4に示される配合処方により調製された配合ゴムを加硫して、物性評価を行った。その結果を表5に示す。

[0153] [表4]

配 合 成 分	部
ブタジエンゴム (1)	3 0
ゴム組成物または重合ゴム (2)	7 0
芳香族伸展油 (3)	3 7 . 5
シリカ (4)	6 0
カーボンブラック (5)	1 5
シランカップリング剤 (6)	3
ステアリン酸	2
酸化亜鉛	3
老化防止剤 (7)	1
加硫促進剤 (8)	1 . 0
加硫促進剤 (9)	1 . 5
硫黄	1 . 5

[0154] (表4の説明)

(1)JSR社製 BR01

(2)油展されているときは伸展油を除いた重合ゴムの量

(3)富士興産社製 T-DAE

(4)日本シリカ社製 ニブシールAQ

(5)東海カーボン社製 シーストKH

(6)デグサ社製 Si69

物質名:ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド

(7)大内新興化学工業社製 ノクラック810NA

物質名:N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン

(8)大内新興化学工業社製 ノクセラーCZ

物質名:N-シクロヘキサン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド

(9)大内新興化学工業社製 ノクセラーD

物質名:ジフェニルグアニジン

[0155] [表5]

	配合ゴム ムーニー粘度 ($ML_{1+4,100^{\circ}C}$)	μ (指数)	$70^{\circ}C \tan \delta$ (指数)	耐摩耗性 (指数)
実施例 1	8 1	1 2 8	1 2 0	9 8
実施例 2	9 2	1 1 5	1 0 8	9 5
実施例 3	8 5	1 2 5	1 1 8	1 0 0
実施例 4	4 6	1 1 0	1 3 5	1 0 5
実施例 5	6 2	1 3 9	1 1 9	9 2
実施例 6	8 2	1 2 5	1 2 3	1 0 1
比較例 1	5 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
比較例 2	9 3	1 1 0	1 0 0	9 0
比較例 3	4 0	1 2 3	1 1 2	7 9
比較例 4	6 1	1 1 0	7 4	6 5
比較例 5	4 6	1 0 4	1 0 3	9 4

産業上の利用可能性

- [0156] 本発明のゴム組成物は、加工性に優れるとともに、加硫処理を施して加硫ゴムとしたときに、低ヒステリシスロス性に優れ、破壊強度が良好であり、さらに低動倍率かつ高 $\tan \delta$ であるので、低燃費タイヤ、大型タイヤ、高性能タイヤのトレッド用材料のほか、防振材としても有用である。

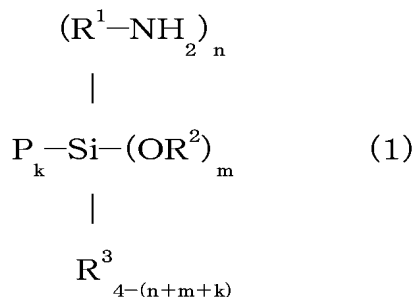
請求の範囲

- [1] (I) 重合体鎖に、アミノ基とアルコキシシリル基を有し、重量平均分子量が1,000～90,000である共役ジエン系(共)重合ゴム0.5～35重量%、および

(II) 重量平均分子量が100,000～2,000,000である共役ジエン系(共)重合ゴム99.5～65重量%[ただし、(I)+(II)=100重量%]

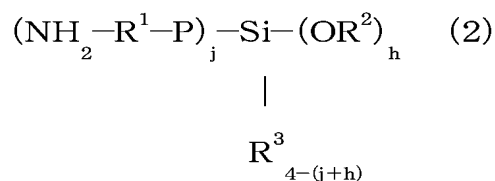
とを主成分とするゴム組成物。

- [2] (I) 成分が、下記式(1)



(ここで、Pは共役ジエン単独もしくは共役ジエンと芳香族ビニル化合物とからなる(共)重合体鎖であり、 R^1 は炭素数1～12のアルキレン基であり、 R^2 および R^3 は各々独立に炭素数1～20のアルキル基またはアリール基であり、nは1～2の整数であり、mは1～2の整数でありそしてkは1～2の整数である、ただしn+m+kは3～4の整数である)、

または下記式(2)



(ここで、P、 R^1 、 R^2 および R^3 の定義は上記式(1)に同じであり、jは1～3の整数であり、そしてhは1～3の整数である、ただしj+hは2～4の整数である)、

で表される請求項1に記載のゴム組成物。

- [3] (II) 成分が、重合体鎖に、アミノ基、アルコキシシリル基、エポキシ基、水酸基、スズ原子およびケイ素原子の群から選ばれた少なくとも1種を有する請求項1または2記載のゴム組成物。

- [4] (I)～(II)成分の合計量100重量部に対し、さらに伸展油を10～50重量部含有す

る請求項1〜3いずれかに記載のゴム組成物。

- [5] さらにシリカおよび／またはカーボンブラックを含み、その含有量が(I)〜(II)成分を含むゴム成分の合計量100重量部に対し1〜150重量部である請求項1〜4いずれかに記載のゴム組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003452

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L9/00, B60C1/00, C08K3/04, 3/36// (C08L9/00, 15:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L9/00-9/02, C08L11/00-11/02, C08L13/00-13/02,
C08L15/00-15/02, C08L19/00-19/02, C08L21/00-21/02,
C08K3/00-13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-114936 A (JSR Corp.), 24 April, 2001 (24.04.01), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0014], [0026] to [0036], [0041], [0068] (Family: none)	1-5
A	JP 9-208633 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 12 August, 1997 (12.08.97), Claims 1 to 3; Par. No. [0053] (Family: none)	1-5
A	JP 2001-131229 A (Bridgestone Corp.), 15 May, 2001 (15.05.01), Claims 1 to 14; table 1 (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 April, 2005 (21.04.05)

Date of mailing of the international search report
17 May, 2005 (17.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003452

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-253056 A (JSR Corp.), 10 September, 2003 (10.09.03), Claims 1 to 10; table 1 & US 2003/0130402 A1 & EP 1323777 A1	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L9/00, B60C1/00, C08K3/04, 3/36 // (C08L9/00, 15:00)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L9/00-9/02, C08L11/00-11/02, C08L13/00-13/02, C08L15/00-15/02, C08L19/00-19/02, C08L21/00-21/02, C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-114936 A (ジェイエスアール株式会社) 2001.04.24, 請求項1-4、【0014】、【0026】-【0036】、【0041】、【0068】段落 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 9-208633 A (日本ゼオン株式会社) 1997.08.12, 請求項1-3、【0053】段落 (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.04.2005

国際調査報告の発送日

17.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

4 J

3347

佐々木 秀次

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-131229 A (株式会社ブリヂストン) 2001.05.15, 請求項 1-14、【表 1】 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2003-253056 A (ジェイエスアール株式会社) 2003.09.10, 請求項 1-10、表 1 & US 2003/0130402 A1 & EP 1323777 A1	1-5